

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088104

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/24
B01F 17/02
B01F 17/42
B01J 13/00
C08G 65/48

(21)Application number : 2000-278010

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 13.09.2000

(72)Inventor : ISHIKAWA YOSHINOBU
IKENAGA NAOYUKI
SAWADA HIROKI
ISHII YASUO

(54) REACTIVE SURFACTANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reactive surfactant composition giving a good polymerization stability and capable of giving a polymer emulsion excellent in mechanical stability.

SOLUTION: This reactive surfactant composition contains an unsaturated compound expressed by the formula (1): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-(\text{AO})_m-(\text{EO})_n-\text{SO}_3\text{M}$ (1) [wherein, AO is a 3-18C oxyalkylene group; EO is oxyethylene group; (p) is 2-16 integer; (m) is a number 0-50; (n) is 0-200; and M is H or a cation], and the method for producing the polymer emulsion is provided by performing an emulsion polymerization by using the above reactive surfactant composition.

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-(\text{AO})_m-(\text{EO})_n-\text{SO}_3\text{M}$ (1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

- [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88104

(P2002-88104A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	A 4 D 0 7 7
B 0 1 F 17/02		B 0 1 F 17/02	4 G 0 6 5
	17/42		4 J 0 0 5
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	A 4 J 0 1 1
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-278010 (P2000-278010)

(22) 出願日 平成12年9月13日 (2000.9.13)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 石川 善信

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 池永 尚之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 100063897

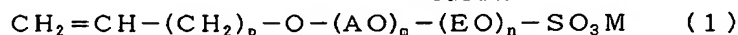
弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性界面活性剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 重合安定性が良好で、機械的安定性に優れたポリマーエマルジョンを与えることのできる反応性界面活性剤組成物の提供。



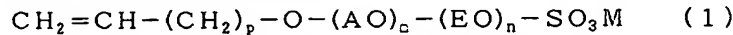
(式中、AOは炭素数3～18のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基、pは2～16の整数、mは0

【解決手段】 式(1)で表される不飽和化合物を含有する反応性界面活性剤組成物、及びこの反応性界面活性剤組成物を用いて乳化重合を行うポリマーエマルジョンの製造法。

～50の数、nは0～200の数、Mは水素原子又はカチオンである。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される不飽和化合物を含有



(式中、AOは炭素数3～18のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基、pは2～16の整数、mは0～50の数、nは0～200の数、Mは水素原子又はカチオンである。なおm個の-(AO)-基は同一でも異なっ

$$4 \leq [(AO) \text{の炭素数} - 2.8] \times m + p \leq 14 \quad (2)$$

【請求項3】 請求項1又は2記載の反応性界面活性剤組成物を用いて乳化重合を行うポリマーエマルジョンの製造法。

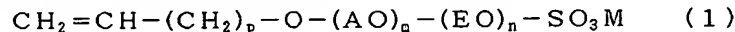
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は乳化重合に用いられる反応性界面活性剤組成物及びそれを用いる安定なポリマーエマルジョンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、アクリル酸エステル、スチレン等のビニル系モノマーを乳化重合する場合に、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル(アリアル)エーテル硫酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル(アリアル)エーテル、酸化エチレン/酸化プロピレン共重合体等の非イオン界面活性剤が乳化剤として用いられてきた。乳化重合において乳化剤は、ポリマー粒子の生成とその分散安定化に関与するばかりでなく、ポリマーエマルジョンの機械的安定性、化学的安定性、凍結安定性、貯蔵安定性に影響し、さらにポリマーエマルジョンの粒子径、粘度、起泡性等のエマルジョン物性、さらには、フィルム化した場合にその耐水性、耐湿性、耐熱性、接着性、粘着性等のフィルム物性に大きく影響を及ぼす。塗料や粘着剤等の用途では、ポリマーエマルジョンの乾燥でポリマー塗膜が形成されるが、ポリマー塗膜中に残る乳化剤は耐水性、接着性、耐候性、耐熱性等を低下させる原因となることが指摘されている。また、合成ゴムの製造において、ポリマーエマルジョンから塩析等でポリマーを取り出す際に排水中に乳化剤が含まれ、排水処理の負荷が大



(式中、AOは炭素数3～18のオキシアルキレン基、EOはオキシエチレン基、pは2～16の整数、mは0～50の数、nは0～200の数、Mは水素原子又はカチオンである。なおm個の-(AO)-基は同一でも異なっ

【0007】

【発明の実施の形態】不飽和化合物(1)において、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ 部は末端にビニル基を持つ不飽和アルコールに由来する。かかる不飽和アルコールとして、例えば、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプ

する反応性界面活性剤組成物。

ていてもよい。)

【請求項2】 式(1)において、p、AOの炭素数及びmが、式(2)を満足する請求項1記載の反応性界面活性剤組成物。

きくなるという問題が指摘されている。

【0003】このような欠点を解決する手段として反応性界面活性剤の使用に関して数多く提案されており、例えば、スルホコハク酸アリル(又はメタリル)エステル型の反応性界面活性剤(特公昭49-46291号)、アリル(又はメタリル)グリシジルエーテル誘導体(特開昭62-104802号)、プロピニル置換アルキルフェノール誘導体(特開平4-53802号)等がある。しかし、これらの反応性界面活性剤を乳化重合用乳化剤として単独で使用すると重合安定性が不十分となる場合が多い。また、特開昭61-223011号にはアリルアルコール(又はメタリルアルコール)のポリオキシアルキレンエーテルの硫酸エステル塩が乳化重合用反応性活性剤としても使用できる改質剤として提案されているが、これも重合安定性が不十分である。このため、耐水性向上等の効果を犠牲にして従来の乳化剤を併用しなければならないという問題を有している。反応性界面活性剤の使用量を多くすることで重合安定性を改善することもできるが、この場合も耐水性を低下させることになる。

【0004】本発明の課題は、上記問題を解決し得る反応性界面活性剤組成物を提供し、さらには安定性良好なポリマーエマルジョンの製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(1)で表される不飽和化合物(以下不飽和化合物(1)という)を含有する反応性界面活性剤組成物、及びこの反応性界面活性剤組成物を用いて乳化重合を行うポリマーエマルジョンの製造法である。

【0006】

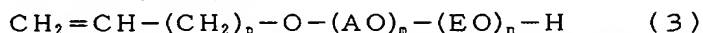
テン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オール、12-トリデセン-1-オール、15-ヘキサデセン-1-オール等が挙げられ、pが4～12のものが好ましい。これらの不飽和アルコールについては油脂化学便覧(日本油脂化学協会編、改訂三版、178頁)に記載があり、公知の方法で製造することができる。

【0008】また、(AO)_m部のAは炭素数3～18の直鎖又は分岐鎖アルキレン基であり、好ましくはプロピレン、ブチレン、イソブチレン等の炭素数3～4のアル

キレン基である。(AO)_n部はプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、1, 2-エポキシオクテン等を付加することにより得ることができる。これらのアルキレンオキシドは単独付加、2種以上のランダム付加又はブロック付加を任意に組み合わせることができる。(AO)の平均付加モル数を示すmは0~50、好ましくは0~20である。また(EO)の平均付加モル数を示す

$$4 \leq [(AO \text{の炭素数} - 2) \times m + p] \leq 14 \quad (2)$$

不飽和化合物(1)は、式(3)で表されるアルキレンオキシド付加物(以下アルキレンオキシド付加物(3)という)を硫酸エステル化し、更に必要により、



(式中、AO、EO、p、m及びnは前記の意味を示す。)

アルキレンオキシド付加物(3)は公知の方法で合成することができる。例えば、上記の末端不飽和アルコールに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ触媒の存在下に、常圧又は加圧下、室温~200℃の温度で炭素数3~18のアルキレンオキシドを付加させるか、さらにこれにエチレンオキシドを付加させる方法、又は上記の末端不飽和アルコールにエチレンオキシドのみを付加させる等の方法により合成することができる。

【0012】アルキレンオキシド付加物(3)の硫酸エステル化には、硫酸、スルファミン酸、三酸化硫黄、クロルスルホン酸等を使用することができるが、スルファミン酸が好ましい。硫酸エステル化は公知の方法で行うことができる。例えば、アルキレンオキシド付加物(3)1モルにスルファミン酸0.9~1.2モルを仕込み、窒素ガス雰囲気下、温度100~140℃の条件下で反応させると、アルキレンオキシド付加物(3)の硫酸エステルアンモニウム塩を高収率で得ることができる。硫酸エステル化率は90~99.5%、特に93~98%である時にポリマーエマルジョンの安定性が良好であるので好ましい。

【0013】式(1)のMは水素原子又はカチオンを示し、カチオンとしてはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミンのアンモニウムイオン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンのアンモニウムイオンが挙げられる。

【0014】本発明の反応性界面活性剤組成物は、不飽和化合物(1)以外の反応性界面活性剤や非反応性界面活性剤を含有することができる。本発明の界面活性剤組成物中の不飽和化合物(1)の含有量は20~100重量%が好ましく、特に50~100重量%が好ましい。本発明の界面活性剤組成物中に含有される他の界面活性

nは0~200、好ましくは1~50であり、特に5~20の場合に最も重合安定性が優れ、好ましい。

【0009】不飽和化合物(1)としては、特にp、AOの炭素数及びmが、式(2)を満足するものが、ポリマーエマルジョンの安定性に優れ好ましい。

【0010】

塩基性物質で中和することにより得られる。

【0011】

剤は反応性界面活性剤が好ましい。

【0015】不飽和化合物(1)と組合わせることのできる反応性界面活性剤の例は、特公昭49-46291号、特開昭58-203960号、特開昭62-104802号、特開平4-53802号各公報に記載された陰イオン性の反応性界面活性剤や、特開昭62-104802号、特開平4-50204号、特開昭50-98484号、特開平9-291063号各公報に記載された非イオン性の反応性界面活性剤を挙げることができる。

【0016】本発明の界面活性剤組成物中に非反応性の界面活性剤を含有させても良いが、耐水性の向上や、排水負荷の低減など反応性界面活性剤使用の目的を妨げない範囲に限定される。

【0017】乳化重合において反応性界面活性剤はポリマーエマルジョン製造時の重合反応においてモノマー又はポリマー鎖と化学的に結合(以下共重合と称する)してポリマー成分に取り込まれることによりポリマー中に含まれるフリーの界面活性剤を減少させることができ、これに基づいて耐水性、接着性、耐候性等のポリマー物性を向上させることができる。従って、反応性界面活性剤は原料モノマーと高い共重合性を有することが求められる。しかし、高い共重合性を有していても反応性界面活性剤が水系で単独重合を起こす場合には、水溶性の反応性活性剤ポリマー(高分子活性剤)を生成させてしまいポリマー物性を向上させる効果が不十分となる。このことより、水系で単独重合を起こさない反応性界面活性剤が求められる。本発明に係わるラジカル重合性の不飽和化合物(1)は(メタ)アクリル酸エステル等との共重合性が良好で、水系での単独重合性が小さいという優れた性質を有している。

【0018】乳化重合において界面活性剤は、モノマーの乳化、ミセル形成による重合の場の提供、ポリマー粒子の分散安定化等の重要な役割を担っており、反応性界面活性剤の使用においても通常の界面活性剤と同様の役割が求められる。本発明に係わる反応性界面活性剤組成物を乳化重合に用いた場合、優れたモノマー乳化性を有しており、重合安定性、及び機械的安定性に優れたポリ

マーエマルジョンを製造することができる。

【0019】本発明の反応性界面活性剤組成物を用いて乳化重合できるモノマーの具体例を挙げれば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸類、アクリル酸アミド等の α 、 β -不飽和カルボン酸アミド類、(メタ)アクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル類、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン等の共役ジエン類、その他エチレン、マレイン酸誘導体、イタコン酸誘導体等である。これらのモノマーは単独で重合させても、2種以上を共重合させても良い。

【0020】本発明の反応性界面活性剤組成物を用いる乳化重合条件には特に制限がなく、モノマー滴下法、モノマー一括仕込み法、プレエマルジョン法等で行うことができる。特にプレエマルジョン法で乳化重合を行うのが重合安定性の点から好ましい。

【0021】重合開始剤としては公知のものでよく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、 t -ブチルペルオキサイド、クメンヒドロペルオキサイド、パラメンタンペルオキサイド等の有機過酸

化物、アゾビスジイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジハイドロクロライド等のアゾ系開始剤、さらには過酸化化合物に亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤等が挙げられる。過硫酸塩を重合開始剤に用いた場合、残存反応性界面活性剤の少ないポリマーエマルジョンを得ることができるので特に好ましい。重合温度は重合開始剤の種類により調整されるが、過硫酸塩を用いた場合には50~90℃であり、70~85℃で乳化重合を行うと重合安定性及び機械的安定性に優れたポリマーエマルジョンを得ることができるので特に好ましい。

【0022】本発明に係わる反応性界面活性剤組成物の使用量は、良好な乳化分散安定性及び耐水性等のポリマー物性を得る観点から、モノマー100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、0.5~5重量部が更に好ましい。

【0023】

【実施例】実施例1~11、比較例1~5

表1に示す反応性界面活性剤及び下記に示すその他の反応性界面活性剤を表2に示す割合で配合して本発明及び比較の反応性界面活性剤組成物を調製した。この界面活性剤組成物を用い、下記に示す方法で乳化重合を行い、下記に示す方法で性能を評価した。結果を表2に示す。

【0024】

【表1】

反応性 界面活性剤 (略号)		CH ₂ =CH-(CH ₂) _p -O-(AO) _m -(EO) _n -SO ₃ M				
		p	-(AO) _m -(EO) _n 部	-SO ₃ M部	[(AOの炭素数-2.8)×m+p]	硫酸エステル化率 (%)
本 発 明 品	A	2	(C ₄ H ₉ O) ₇ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	10.4	99.2
	B	3	(C ₄ H ₉ O) ₆ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	9.0	99.4
	C	7	(C ₃ H ₇ O) ₈ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	8.0	99.5
	D	7	(C ₄ H ₉ O) ₈ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	14.2	99.3
	E	9	(C ₃ H ₇ O) ₉ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	9.8	99.5
	F	9	(C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ Na	9.0	98.0
	G	9	(C ₃ H ₇ O) ₉ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	9.8	95.0
	H	2	(C ₄ H ₉ O) ₂ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	4.4	99.5
	I	9	(C ₄ H ₉ O) ₁ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ NH ₄	17.4	99.2
比較品	J	1	(C ₄ H ₉ O) ₇ (C ₂ H ₄ O) ₁₀	-SO ₃ Na	9.4	99.8

(注)

C₄H₉Oはオキシブチレン基: $-(CH_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{O})-$

C₂H₄Oはオキシエチレン基: $-(CH_2-CH_2-\text{O})-$

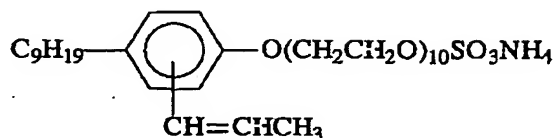
C₃H₇Oはオキシプロピレン基: $-(CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})-$

【0025】

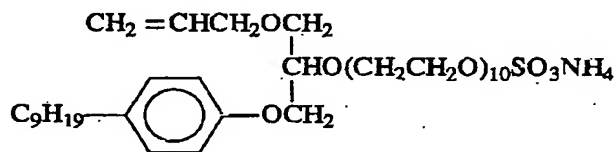
【化1】

<その他の反応性界面活性剤>

PNPES:



AGNPES:



(特開昭62-104802号公報に記載の化合物)

ラテムルS-180A:

スルホコハク酸アンモニウム塩型反応性界面活性剤(花王(株)製)

(特開昭58-203960号公報に記載の化合物)

MP6S:



(特開昭61-223011号公報に記載の化合物)

【0026】<アレエマルジョン乳化重合法>500mLのビーカーにアクリル酸2.5g、アクリル酸ブチル123.75g、メタクリル酸メチル123.75gを仕込み、モノマー混合物を調製した。イオン交換水107.1gに表2に示した反応性界面活性剤組成物5.0g、過硫酸カリウム0.25gを溶解し、これを上記のモノマー混合物に添加して混合し、ホモミキサーで5000r/minで10分間攪拌し、均一なモノマー乳化物を得た。

【0027】1Lセパラブルフラスコにイオン交換水137.9g、過硫酸カリウム0.25g、及び上記モノマー乳化物36.2gを仕込み、窒素気流中で30分攪拌した。次にフラスコを80℃の水浴に入れ昇温した。30分間初期重合させ、残りのモノマー乳化物を3時間かけて滴下した。この間フラスコ内の温度を80±2℃に保った。滴下終了後1時間同温度で熟成した後、

室温まで冷却した。その後、25%アンモニア水でpH8.0~8.5に調整してポリマーエマルジョンを得た。

【0028】<ポリマーエマルジョンの評価法>

① 重合安定性

ポリマーエマルジョンを200メッシュのステンレス製金網で濾過し、重合後の反応器壁や攪拌羽根等に付着した凝集物も同様に集めて濾過し、イオン交換水による水洗後、減圧(26.6kPa)下、105℃で2時間乾燥させて凝集物量を求めた。使用したモノマーの総量に対する凝集物量の重量%で重合安定性を表した。

【0029】② 機械的安定性

JIS K-6828-1996に準拠して(荷重:10kg、回転数:1000r/min、5分)、ポリマーエマルジョンの機械的安定性を測定した。

【0030】③ 平均粒径

ベックマン・コールター（株）製のサブミクロン粒度分布測定装置（コールターN4 Plus）を使用して、ポリマーエマルジョン粒子の平均粒径（重量平均）を測定した。

【0031】④ 粘度

B型粘度計（東京計器（株）製）を用い、25℃のポリマーエマルジョン粘度（ロータ：12r/min）を測定した。

【0032】⑤ 残乳化剤の抽出率

ポリマーエマルジョン10gを100mLビーカーにとり、これにメタノール20vol%と飽和 Na_2SO_4 上澄み液80vol%の混合液50mLを加え、ポリマーエマルジョンを破壊する。これにメタノール50vol%と飽和 Na_2SO_4 上澄み液50vol%の混合液40mLを加えた後、濾紙濾過して残乳化剤を含む濾過液を得る。さ

らに、濾紙上のポリマー分にメタノール50vol%と飽和 Na_2SO_4 上澄み液50vol%の混合液160mLを数回に分けて加えて洗浄する。最初の濾過液にこの洗浄液を加えたものを凍結乾燥し、メタノール、水、残モノマー等の揮発成分を完全に除く。これに、50℃のエタノール50mLを加えて残乳化剤を抽出する。これを再度濾紙濾過してエタノール不溶成分（ Na_2SO_4 /微量のポリマー成分）を除去した後、エバポレータにて減圧乾固する。この乾固物中に含まれる残乳化剤量を高速液体クロマトグラフ法（逆相分配クロマト）で測定し、下記式により、残乳化剤抽出率を求める。

残乳化剤抽出率（%）＝〔残乳化剤量（測定量）／ポリマーエマルジョン10g中の乳化剤仕込量〕×100

【0033】

【表2】

		反応性界面活性剤組成物		重合安定性 (%)	機械的安定性 (%)	平均粒径 (nm)	粘度 (mPa·s)	残乳化剤 の抽出率 (%)
		表1の反応性 界面活性剤	その他の反応 性界面活性剤					
実 施 例	1	A:5g		0.052	0.008	185	860	9.3
	2	A:3g	AGNPES:2g	0.068	0.007	173	910	10.3
	3	B:5g		0.043	0.005	171	1020	8.5
	4	C:5g		0.070	0.006	165	1680	7.8
	5	C:3g	S-180A:2g	0.061	0.008	167	1060	9.8
	6	D:5g		0.095	0.009	162	1840	8.5
	7	E:5g		0.077	0.007	158	2070	8.6
	8	F:5g		0.086	0.006	169	1960	8.7
	9	G:5g		0.051	0.004	159	2060	8.3
	10	H:5g		0.080	0.007	493	90	9.6
	11	I:5g		0.105	0.010	150	3520	10.1
比 較 例	1		PNPES:5g	0.154	0.052	150	3410	17.5
	2		AGNPES:5g	0.139	0.017	159	3560	13.4
	3		S-180A:5g	0.186	0.014	168	1270	18.1
	4		MP6S:5g	0.230	0.110	562	81	15.3
	5	J:5g		0.153	0.051	201	572	16.1

【0034】表2から明らかなように、本発明に係わる反応性界面活性剤組成物を乳化重合用の乳化剤として用いた場合、重合安定性、及び機械的安定性は良好であり、残乳化剤抽出量も少ない。

【0035】

【発明の効果】本発明の反応性界面活性剤組成物を乳化重合の乳化剤として用いた場合、通常の乳化剤を併用しなくても重合安定性及び機械的安定性に優れる良好なポリマーエマルジョンを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 沢田 広樹
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72)発明者 石井 保夫
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(7) 開2002-88104 (P2002-88104A)

Fターム(参考) 4D077 AB14 AC01 BA02 BA13 DD32Y
DD33Y DE02Y DE07Y DE29Y
4G065 AB03Y AB10Y AB22Y AB38Y
BA01 BA07 CA02 DA05 EA02
4J005 AA02 BD06
4J011 AA01 DA01 KA04 KA06 KA19